

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-043770

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl. C23C 16/26  
C23C 8/16

(21)Application number : 10-129025

(71)Applicant : TANAKA:KK

(22)Date of filing : 12.05.1998

(72)Inventor : TANAKA KOICHI  
TANAKA SHINICHI  
TSUJI NOBUYOSHI

(30)Priority

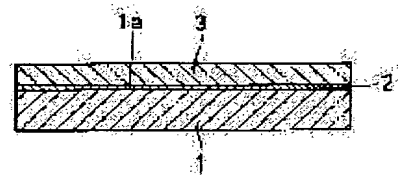
Priority number : 09138665 Priority date : 28.05.1997 Priority country : JP

## (54) COATING METHOD FOR TITANIUM METAL WITH VITREOUS CARBON

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form homogeneous vitreous carbon film with a high amorphousness on the surface of titanium metal and to efficiently form this vitreous coating on the surface of the titanium metal as thin film.

SOLUTION: The surface of titanium metal 1 is polished by buffing using, as abrasives, emery paper, alumina and a suspension of chromium oxide to form a mirror face 1a, a dense and firm titanium oxide coating layer 2 on the mirror face 1a, and the surface of the titanium oxide coating 2 is subjected to plasma heat treatment in an atmosphere of 0.1 to 30 Torr  $\times$  400 to 1100° C contg. gaseous hydrocarbon such as methane, ethane, propane or the like to form vitreous carbon coating 3 on the surface of the titanium metal.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3347287

[Date of registration] 06.09.2002

[Number of appeal against examiner's decision]

Best Available Copy

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43770

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 16/26  
8/16

C 2 3 C 16/26  
8/16

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-129025

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月12日

(31) 優先権主張番号 特願平9-138665

(32) 優先日 平 9 (1997) 5月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 593176276

株式会社田中

大阪府大阪市住吉区帝塚山中 1 丁目10番 6 号

(72) 発明者 田中 弘一

大阪市住吉区帝塚山中 1 丁目10番 6 号

(72) 発明者 田中 信一

大阪市阿倍野区松崎町 2 丁目 9 番25-403 号

(72) 発明者 辻 宣佳

河内長野市中片添町 9 番 9-302号

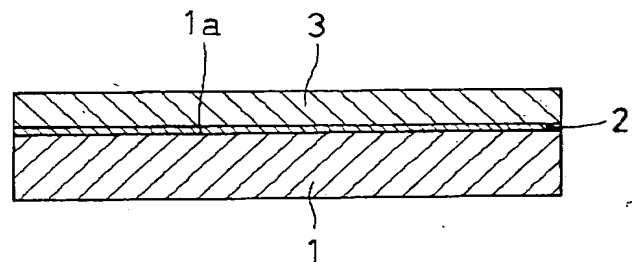
(74) 代理人 弁理士 鎌田 文二 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 チタン金属へのガラス状カーボンの被覆方法

(57) 【要約】

【課題】 チタン金属の表面に非晶質性の高い均質なガラス状カーボン被膜を形成し、またそのようなガラス状カーボン被膜をチタン金属の表面に効率よく薄膜に形成することである。

【解決手段】 研磨剤としてエメリー紙、アルミナおよび酸化クロムの懸濁液を用いたバフ研磨などによってチタン金属 1 の表面を研磨して鏡面 1 a を形成し、この鏡面 1 a 上に緻密で強固なチタン酸化物の被膜層 2 を形成し、このチタン酸化物の被膜 2 の表面をメタン、エタン、プロパンなどの炭化水素系ガスを含有する 0. 1 ~ 3 0 t o r r 、 4 0 0 ~ 1 1 0 0 ° C の雰囲気内でプラズマ熱処理してガラス状カーボン被膜 3 をチタン金属表面に形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 チタン金属表面にチタン酸化物の被膜を緻密に形成し、このチタン酸化物の被膜の表面を炭化水素系ガス含有の 0.1~30 torr、400~1100℃の雰囲気内でプラズマ熱処理することによりガラス状カーボンが被覆することからなるチタン金属へのガラス状カーボンの被覆方法。

【請求項 2】 チタン金属表面を研磨して鏡面を形成し、この鏡面上にチタン酸化物の被膜を形成し、このチタン酸化物の被膜の表面を炭化水素系ガス含有の 0.1~30 torr、400~1100℃の雰囲気内でプラズマ熱処理することによりガラス状カーボンが被覆することからなるチタン金属へのガラス状カーボンの被覆方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、チタン金属へのガラス状カーボンの被覆方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、チタン金属は、耐熱性が高く比強度に優れ、また空気中で表面に酸化被膜を形成するので、耐食性に優れた性質を有することが知られている。また、純チタンは、全ての金属、特に銅、スズ、鉄、アルミニウム、バナジウム、クロム、コバルト、モリブデン、ニッケルなどと合金をつくり、その加工性や機械的強度を種々改良することが可能である。

【0003】 このような純チタンまたはチタン合金からなるチタン金属は、活性な金属であって空気中でその表面が直ちに酸化される。このとき表面に形成されるチタン酸化物からなる被膜は、その被膜の保護作用によって腐食性環境でも優れた耐食性を示し、不動態化膜とも呼ばれている。

【0004】 本願の発明者らは、先の出願でチタン金属表面をクリーニング処理して酸化膜を除去した後に浸炭処理し、表面の摩擦・摩耗係数を低減させて摺動材やボルト・ナットなどの締結材として有用な素材を開発し、その製法は特開平 7-90542 号公報に開示した。

【0005】 ところで、ガラス状カーボンは、グラファイト系材料の基本構造である数ナノメートルの六角網面を方向性なく集合させたものであり、3000℃付近の高温まで加熱処理してもグラファイト構造が発達せず、非晶質に近い構造を有するカーボン（難黒鉛化性カーボン）である。非晶質性の高いガラス状カーボンは、耐食性、耐摩耗性、潤滑性（低摩擦係数）、離型性、ガス不透過性等、工業上利用価値の高い優れた特性を有する。

【0006】 このようなガラス状カーボンからなる成形体を製造するには、フェノールなどの熱硬化性樹脂材料を所要形状に成形し、これを重合および熱硬化した後、機械加工し、さらに成形体を厳密な温度制御条件で加熱してきわめて徐々に昇温させることにより炭素化し、ガ

ラス状カーボン成形体を得ていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 上記した従来のガラス状カーボンの製法を応用し、金属体の表面にガラス状カーボン被膜を形成するには、成形体の表面に熱硬化性樹脂材料を被覆し、これを温度制御条件の下で長時間加熱する方法が考えられる。

【0008】 しかし、このような方法では、下地の金属とガラス状カーボンが入り混じった層が形成されたり、下地金属の炭化物が形成されたりして、チタン金属の表面に均質なガラス状カーボン被膜を形成できず、またガラス状カーボン被膜を成形体表面に薄膜に効率よく形成することもできない。

【0009】 そこで、この発明の課題は、上記した問題を解決し、チタン金属の表面に非晶質性の高い均質なガラス状カーボン被膜を形成し、またそのようなガラス状カーボン被膜をチタン金属の表面に効率よく薄膜に形成することである。

【0010】 また、チタン金属製成形体に対する作業効率のよいガラス状カーボンの被覆方法を提供して、耐食性、耐摩耗性、潤滑性（低摩擦係数）、離型性、ガス不透過性、生体親和性が高く、チタン金属の工業上の利用価値を高め得る表面処理方法を提供することである。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するため、この発明においては、チタン金属表面にチタン酸化物の被膜を緻密に形成し、このチタン酸化物の被膜の表面を炭化水素系ガス含有の 0.1~30 torr、400~1100℃の雰囲気内でプラズマ熱処理することによりガラス状カーボンが被覆するチタン金属へのガラス状カーボンの被覆方法としたのである。

【0012】 または、チタン金属表面を研磨して鏡面を形成し、この鏡面上にチタン酸化物の被膜を形成し、このチタン酸化物の被膜の表面を炭化水素系ガス含有の 0.1~30 torr、400~1100℃の雰囲気内でプラズマ熱処理することによりガラス状カーボンが被覆するチタン金属へのガラス状カーボンの被覆方法としたのである。

【0013】 上記したチタン金属表面に対する鏡面の形成方法は、研磨剤としてエメリー紙およびアルミナ懸濁液および酸化クロム懸濁液を用いたバフ研磨であることが好ましい。

【0014】 この発明のチタン金属へのガラス状カーボンの被覆方法では、チタン金属表面にきわめて緻密で強固なチタン酸化物の被膜を形成する。前記チタン酸化物としては、酸化チタン(II) ( $TiO$ )、酸化チタン(III) ( $Ti_2O_3$ )、酸化チタン(IV) ( $TiO_2$ ) などが挙げられる。

【0015】 チタン酸化物からなる緻密な被膜の適当な形成方法としては、チタン金属表面を研磨し、好ましく

はバフ研磨による研磨加工を施すことであり、これによりきわめて緻密で平滑面、すなわち肉眼で見ても鏡面であることが判別できる光学的反射面（鏡面）が形成され、同時に保護性のチタン酸化物被膜が鏡面上に形成される。また、鏡面仕上げをしなくても、常温もしくは加熱空気中または強制的な酸化雰囲気中で酸化すると、酸化チタン(IV)等を主成分とするチタン酸化物の被膜をきわめて緻密に形成することができる。

【0016】このように緻密に形成されたチタン酸化物の被膜は、前記所定の雰囲気内で所定条件のプラズマ熱処理を行なう際に、活性化された炭素イオンのチタン金属内への進入（浸炭）を阻止または抑制する。そのため、所定条件のプラズマ熱処理により、チタン酸化物の被膜の表面に非晶質性の高いカーボンが堆積し、チタン金属表面に、チタン酸化物の被膜を介して非晶質性の高い均質で薄膜のガラス状カーボン膜が被覆される。

【0017】

【発明の実施の形態】この発明に用いるチタン金属は、純チタン、チタン合金またはチタンとその他の金属との金属間化合物のいずれであってもよい。

【0018】この発明でいう研磨は、上記したチタン金属の表面に鏡面を形成することにより、極めて緻密で強固な酸化被膜を形成するために行なう。その際の研磨方法は、金属を鏡面仕上げする場合に採用される周知の研磨方法であってよく、バフ（羽布）研磨その他の機械研磨や、化学的研磨を採用できる。なお、研磨方法として、研磨剤としてエメリー紙およびアルミナ懸濁液や酸化クロム懸濁液を用いたバフ研磨を採用した場合にも好ましい結果を得ている。

【0019】前記したチタン金属をプラズマ熱処理する前に、上述の研磨処理により鏡面を形成するが、プラズマ熱処理する直前にはその表面を有機溶媒に浸漬し、または超音波を使用した洗浄処理を行なうことが望ましい。

【0020】プラズマ熱処理を行なうには、加熱炉内にグラファイトファイバー等の断熱材で囲まれた処理室を形成し、この処理室内をロッドグラファイトからなる発熱体で加熱すると共に、処理室内の上部に直流グロー放電の正極を接続し、かつ処理品の載置台に陰極を接続し、また処理室内の要所にはガスマニホールドを設置して炭化水素、窒素、アルゴン、水素などのプロセスガスまたはクリーニング用ガスを適宜分散させながら導入するようにした公知の浸炭処理装置（日本電子工業社製）を用いることができる。

【0021】すなわち、この発明のプラズマ熱処理は、以下の操作によって行なうことができる。まず、処理室にチタン金属等を装入して排気した後、ヒータにより400～1100℃にまで加熱し、アルゴン、窒素などの不活性ガスや希釈用の水素ガスからなるクリーニング用ガスを導入し、200～1500Vの直流高電圧を印加

して10～30分保持する。

【0022】このとき、導入されたガスはプラズマ化するが、プラズマ中の電位は陽極から陰極までの大部分でほぼ一様であり、陰極付近で急激に電位が低下する。このため、プラズマ中の水素イオン $H^+$ やアルゴンイオン $Ar^+$ は、陰極降下によって加速され、チタン金属表面に衝突して表面の付着物を跳ね飛ばしてチタン金属表面をクリーニングする。しかし、前述のように、鏡面上の酸化被膜は極めて緻密にかつ強固に固着しているから、アルゴンや水素等のスパッタリングの作用を受けても残存する。

【0023】次に、メタンガスやプロパンガスなどの炭化水素系ガスを0.1～30torrの範囲で導入すると、プラズマガス中には、イオン化した活性炭素 $C^+$ が発生し、これがチタン金属表面に付着して堆積する。

【0024】この発明において使用する炭化水素系ガスは、炭素と水素だけからなるガスの総称であり、鎖式炭化水素でも環式炭化水素のいずれの化合物であってもよい。鎖式炭化水素の代表例としては、一般式 $C_n H_{2n+2}$ で示されるメタン系炭化水素の他、エチレン系炭化水素（一般式 $C_n H_{2n}$ ）、アセチレン系炭化水素（一般式 $C_n H_{2n-2}$ ）が挙げられ、直鎖状であっても側鎖をもつてもよい。特に、常温で気体のメタン、エタン、プロパン、ブタンは、使用に際して気化設備が不要であるので、好ましいものであるといえる。また、環式炭化水素としては、芳香族化合物または脂環式化合物のいずれであってもよく、芳香族化合物の代表例としては、ベンゼン（ $C_6 H_6$ ）が挙げられる。

【0025】ここで、前記したプラズマ熱処理の条件における炭化水素系ガスの圧力は0.1～30torrである。このような炭化水素系ガスの圧力は、チタン金属表面に主にガラス状カーボン（ガラスライクカーボン）膜を形成するために必要であって、0.1torr未満の低圧では成膜層の炭素量が少なく、成膜が充分でない。また、30torrを越える高圧では、実用的でなくなるからである。このような傾向から、より好ましい炭化水素系ガスの圧力は0.1～20torrである。

【0026】この発明におけるプラズマ熱処理の雰囲気温度は、400～1100℃である。なぜなら、400℃未満の低温では、チタン金属表面へのガラス状カーボンの密着性が低くなる。また、1100℃を越える高温では、チタンの強度特性を確保するためにもこれ以上の処理温度は実用的でないからである。

【0027】

【実施例】縦・横30mmで厚さ3mmの平板状の $\beta$ 型チタン合金（Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn）の表面を1200エメリ研磨後、アルミナ（ $Al_2 O_3$ ）懸濁液を研磨剤とするバフ（buff）研磨により鏡面仕上げし、アセトン中で超音波洗浄し、以下の装置および条件でプラズマ熱処理を行なった。

【0028】すなわち、加熱炉内にグラファイトファイバー等の断熱材で囲まれた処理室を有し、この処理室内をロッドグラファイトからなる発熱体で加熱すると共に、処理室内の上部に直流グロー放電の正極を接続し、かつ処理品の載置台に陰極を接続し、また処理室内の要所にガスマニホールドを設置して炭化水素、窒素、アルゴン、水素などのプロセスガスを適宜導入するようにした公知の浸炭処理装置（日本電子工業社製）を用いた。

【0029】そして、プラズマ熱処理条件としては、ガス組成を100%プロパンガスとし、ガス圧力1 Torr、処理時間90分、処理温度800℃として、処理後に窒素ガスを処理室内に圧入して常温にまで冷却した。

【0030】以上の処理を施した実施例の金属片について、①X線マイクロアナライザー（EPMA）による半定量分析、②ラマン分光分析、および③X線光電子分光分析によるESCA広域スペクトルを行なって実施例の金属片の表面に形成された膜の成分およびその結晶構造を調べた。

【0031】まず、上記①の結果については、表面の光沢膜近傍の化学成分（重量%）が以下の通りであった。  
Ti: 54%、C: 28%、V: 13%、Sn: 3%、Al: 1%、O: 0.4%

また、β型チタン合金の基材の化学成分が以下の通りであった。

Ti: 65%、C: 2%、V: 22%、Sn: 5%、Al: 3%、O: 1%、Si: 2%

上述の結果から、表面の光沢膜近傍の化学成分として、β型チタン合金の基材本来の成分の他に炭素と酸素のみが検出され、チタン合金と炭素の化合物である炭化物が生成していないことがわかる。

【0032】また、②ラマン分光分析については、顕微ラマン分光装置を用いてラマンスペクトルを測定し、カーボンの構造を調べた。測定装置はRenishaw社製のラマスコープ型顕微ラマン分光装置を用い、測定条件は、励起光Ar<sup>+</sup>レーザー、514.5nm、40mW、顕微鏡倍率は50倍、照射時間10秒とした。

【0033】図1に示した②の結果から、ラマンスペクトルの結晶性炭素由来のピークが1580cm<sup>-1</sup>付近に

あり、かつ非晶性炭素に由来するピークが1350cm<sup>-1</sup>付近にあり、このようなピークはガラス状カーボンの典型例と一致することから、実施例の金属片の表面に形成された膜はガラス状カーボンであることが確認できる。

【0034】また、図2に示した③の結果から、X線光電子分光分析によるESCA広域スペクトルのピークが炭素の存在を示す285eV付近および酸素の存在を示す532eV付近にあり、炭素と酸素のみが検出された。これらのことから、実施例の金属片の表面には均質のガラス状カーボンの膜が、図3に示すようにチタン金属1の鏡面1a上に、チタン酸化物の被膜層2が形成され、その上に均等な厚みのガラス状カーボン被膜3が形成されていることがわかる。

【0035】

【発明の効果】この発明は、以上説明したように、チタン金属の鏡面上にチタン酸化物の被膜を緻密に形成し、このチタン酸化物の被膜の表面を所定条件でプラズマ熱処理したので、チタン金属の表面に非晶質性の高い均質なガラス状カーボン被膜が形成され、またそのようなガラス状カーボン被膜をチタン金属の表面に効率よく薄膜に形成できる。

【0036】また、チタン金属製成形体に対する作業効率のよいガラス状カーボンの被覆方法が提供でき、耐食性、耐摩耗性、潤滑性（低摩擦係数）、離型性、ガス不透過性、生体親和性が高く、チタン金属の工業上の利用価値を高め得る表面処理方法となる利点もある。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例の金属片の表面のラマン分光分析によるスペクトルを示す図表

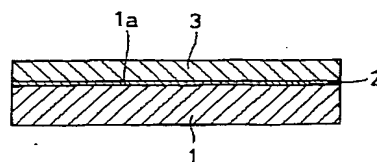
【図2】実施例の金属片のX線光電子分光分析によるESCA広域スペクトルを示す図表

【図3】実施例の金属片の成膜を説明する断面図

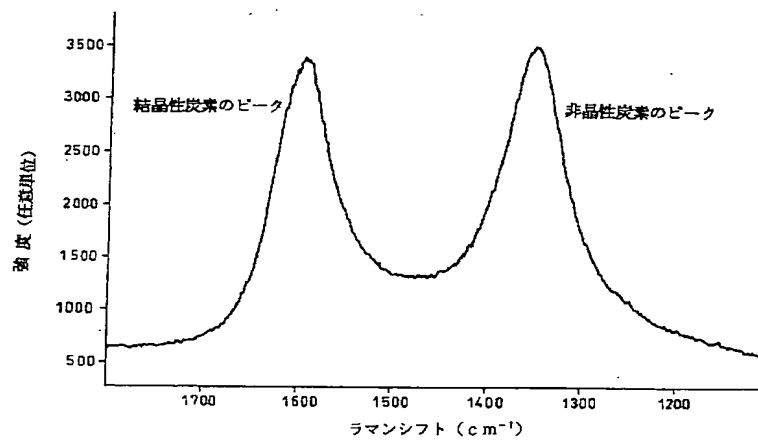
【符号の説明】

- 1 チタン金属
- 1a 鏡面
- 2 チタン酸化物の被膜層
- 3 ガラス状カーボン被膜

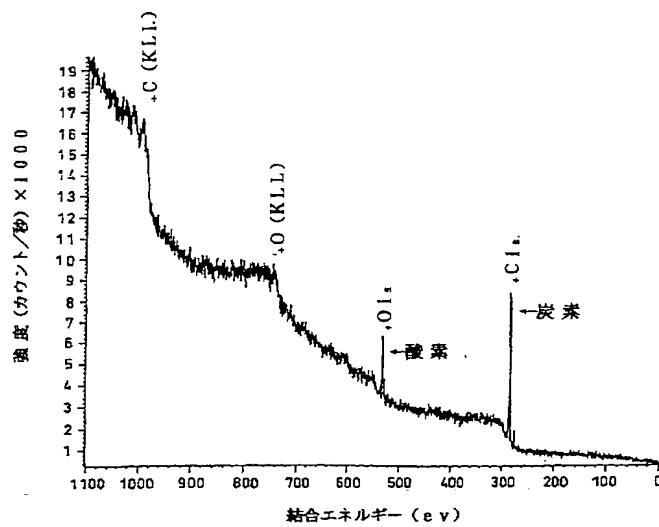
【図3】



【図 1】



【図 2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**